

2021A1490, 2021A1637

BL40B2, BL19B2

ウレタンゴム中における表面修飾セルロースナノファイバーの 凝集構造の解析

Aggregation Structure of Surface-modified Cellulose Nanofiber in Urethane Rubber

遠藤 崇正, 伊藤 桂介, 佐久間 華織, 曾根 宏, 佐藤 勲征
Takamasa Endo, Keisuke Itoh, Kaori Sakuma, Hiroshi Sone, Noriyuki Sato

宮城県産業技術総合センター
Industrial Technology Institute, Miyagi Prefectural Government

セルロースナノファイバー (CNF) の表面修飾によるポリウレタンゴム中での凝集構造変化を調べるため、極小角/小角 X 線散乱測定を行った。表面修飾 CNF の散乱プロファイルには、凝集体サイズの減少を示す変曲点が観測され、ポリウレタンゴム中における CNF の凝集構造は、表面修飾の有無によって顕著に異なることが示唆された。また、引裂試験からは表面修飾 CNF を添加したポリウレタンゴムの引裂強度向上が確認された。これらの結果は、表面修飾による凝集の抑制が引裂強度向上につながることを強く示唆するものといえる。

キーワード： セルロースナノファイバー (CNF)、ポリウレタンゴム、表面修飾

背景と研究目的：

持続可能な循環型社会への構築に向け、環境負荷の低い自然由来のセルロースナノファイバー (CNF) をフィラーとした複合材料の研究開発が盛んに行われている[1,2]。近年我々は、ごく少量の CNF をポリウレタンゴムに添加することで、元のゴム硬度を維持したまま引裂強度が大きく上昇することを発見した[3]。この結果は、CNF が低硬度と高引裂強度を両立させる新奇なフィラー材料であることを強く示唆しており、メカニズム解明が急務となっている。いわゆるクラックパスの原理を考えると、ポリウレタンゴム中の CNF の凝集構造は、ゴムの引裂破壊時に生じるクラックパスの進展抑制に大きく影響すると予想される。従って、CNF を添加したポリウレタンゴムの引裂強度向上メカニズムを考察するうえで、CNF の凝集構造を明らかにすることは必須である。CNF 表面には多数の水酸基が存在し、これらの水素結合相互作用により凝集が起これと考えられており、凝集物の生成は材料の強度低下の要因となることが予想される。そこで我々は、ステアリン酸を用いた表面修飾により CNF の水酸基の部分疎水性官能基に置換し、水素結合相互作用を弱めることで、CNF 同士の凝集抑制を狙った。

本研究では、凝集構造を明らかにするための手段として、小角 X 線散乱 (SAXS) を用いた。これまでに我々は $q > 0.06 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で CNF 添加ポリウレタンゴムの SAXS 測定を実施し、添加した CNF が約 25 nm の凝集体を形成していること、加えてそれらの凝集塊が存在しており、更にはサブミリメートルにわたるマクロな分布が形成されていることを明らかにした[4]。一方で、より広い空間スケールにわたる凝集構造、すなわち階層的な凝集構造の解析については q レンジの制約から解析することが困難であった。本研究において凝集抑制による影響を議論するためには、この階層的な物質構造を包括的に調べることは必須となる。そこで、長いカメラ長を用いた $q > 0.005 \text{ nm}^{-1}$ の極小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を実施し、CNF への表面修飾がもたらすゴム中の凝集構造変化と、それが引裂強度に与える影響について調べた。

実験：

表面修飾 CNF は以下の手順で作製した。CNF の水分散体をテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中に超高速万能ホモジナイザーを用いて分散させた。分散液を遠心分離操作によって固液分離し、溶液を除去することで元の CNF 分散体に含まれる水分を除去した。この操作を繰り返すことで得られた CNF とステアリン酸試薬とのエステル化反応処理によって表面修飾 CNF を得た。表面修飾 CNF の生成確認は FT-IR (日本分光 FT/IR6700/IRT7200) と固体 ^{13}C NMR (日本電子 JNM-ECA800)

を用いて行った。また、表面修飾 CNF におけるグルコース 1 残基あたりの置換度は固体 ^{13}C NMR のピーク積分値から算出した。

SAXS 測定に用いたウレタンゴム試料は未修飾 CNF と表面修飾 CNF をそれぞれポリウレタンゴムに 1 wt% 混練し、厚さ 2 mm のシート状に成形したものを用いた。成形したサンプルを測定装置にセットできるように、規定寸法のスライドマウントに挟み込んだ。

USAXS/SAXS 測定は BL19B2 及び BL40B2 の小角散乱測定光学系にて実施した。BL19B2 での測定におけるカメラ長は SAXS では 3 m、USAXS では 41 m とした。X 線のエネルギーは 18 keV、X 線の露光時間は SAXS、USAXS とともに 60 秒とした。BL40B2 における SAXS 測定は、カメラ長 4 m、X 線エネルギー 12.4 keV で実施した。なお、前処理として透過率のデータからバックグラウンド補正を実施し、ポリウレタンゴム単体のデータを差し引いた。

引裂試験は JIS K6252 に準拠した切り込み無アングル形試験片を用いて、試験速度 20 mm/min で実施した。試験装置は引張圧縮試験機（東洋精機ストログラフ V10-C）を用いて $N=2$ で実施した。

結果および考察：

図 1 に未修飾及び表面修飾 CNF の FT-IR 分析結果を示す。表面修飾 CNF の IR スペクトルでは、 2850 cm^{-1} 、 2915 cm^{-1} 付近に鋭い C-H 伸縮振動ピーク、 1740 cm^{-1} 付近に C=O の伸縮振動ピークが観測された。これは表面修飾に用いたステアリン酸のアルキル基、カルボニル基由来のものと考えられ、ステアリン酸による適切な表面修飾処理が行われていることが示唆された。

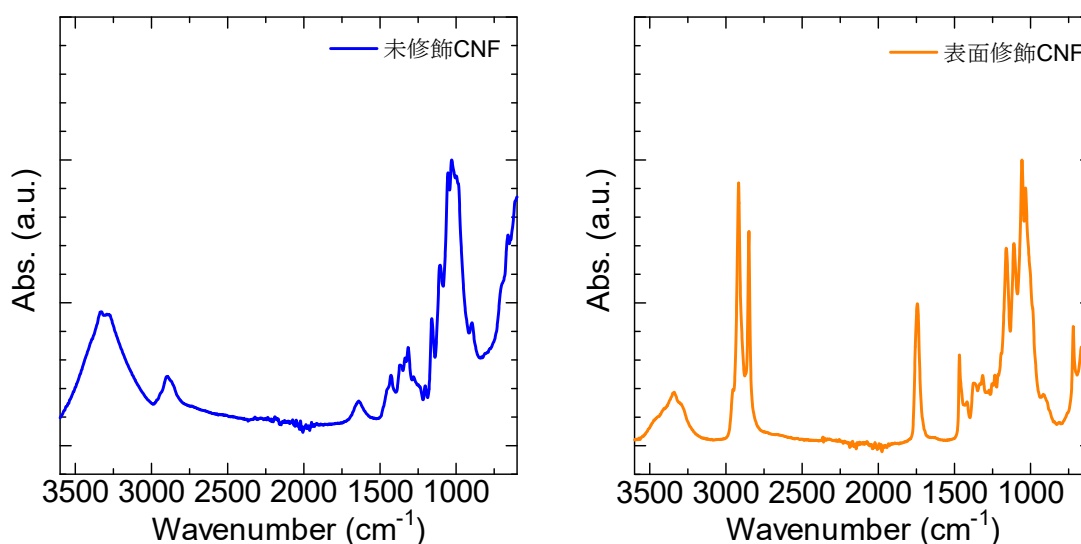


図 1. 未修飾（左）、及び表面修飾（右）CNF の FT-IR スペクトル

続いて、図 2 にステアリン酸単体、未修飾、表面修飾 CNF の固体 ^{13}C NMR 測定結果を示す。なお、図中においてステアリン酸単体と表面修飾 CNF のカルボニル炭素に相当するピークを矢印で示した。このピークのケミカルシフト値に着目すると、ステアリン酸では 181 ppm 付近に観測されたのに対して、表面修飾 CNF のカルボニル炭素が 172 ppm 付近に観測された。したがって、表面修飾 CNF はステアリン酸が物理的に吸着しているのではなく、エステル結合が形成されることによって修飾されていると考えられる。また未修飾 CNF と表面修飾 CNF の測定結果に着目すると 63~105 ppm 付近にピークが観測されており、これは CNF を構成するグルコース 6 員環の炭素に相当すると考えられる。このグルコース 6 員環のピーク積分値に対するカルボニル炭素のピーク積分値から表面修飾 CNF の置換割合を算出したところ 0.57 と算出された。

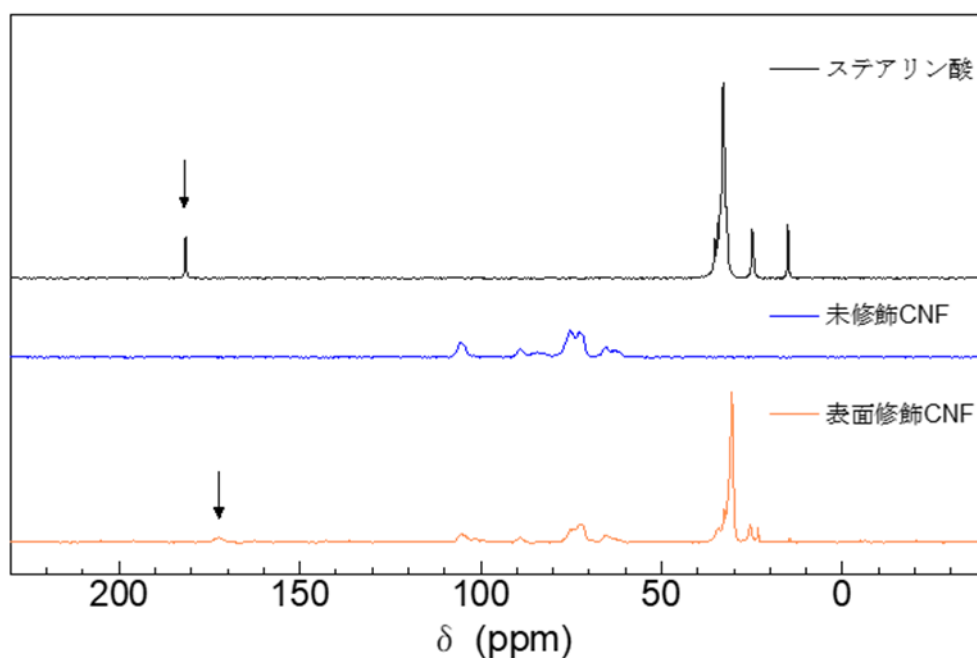


図 2. ステアリン酸（黒線）、未修飾（青線）及び表面修飾（橙線）CNF の固体 ^{13}C NMR スペクトル

図 3 に USAXS/SAXS の測定結果をマージした未修飾、及び表面修飾由来の CNF の散乱プロファイルを示す。なお、CNF の添加濃度はどちらも同じ 1wt% である。両者の散乱プロファイルを比較すると、未修飾 CNF では広い q 範囲にわたってなめらかに散乱強度が減少するのに対して、表面修飾 CNF では矢印で示すような変曲点が観測された。これは表面修飾によってポリウレタンゴム中の CNF の凝集構造が異なることを示唆している。

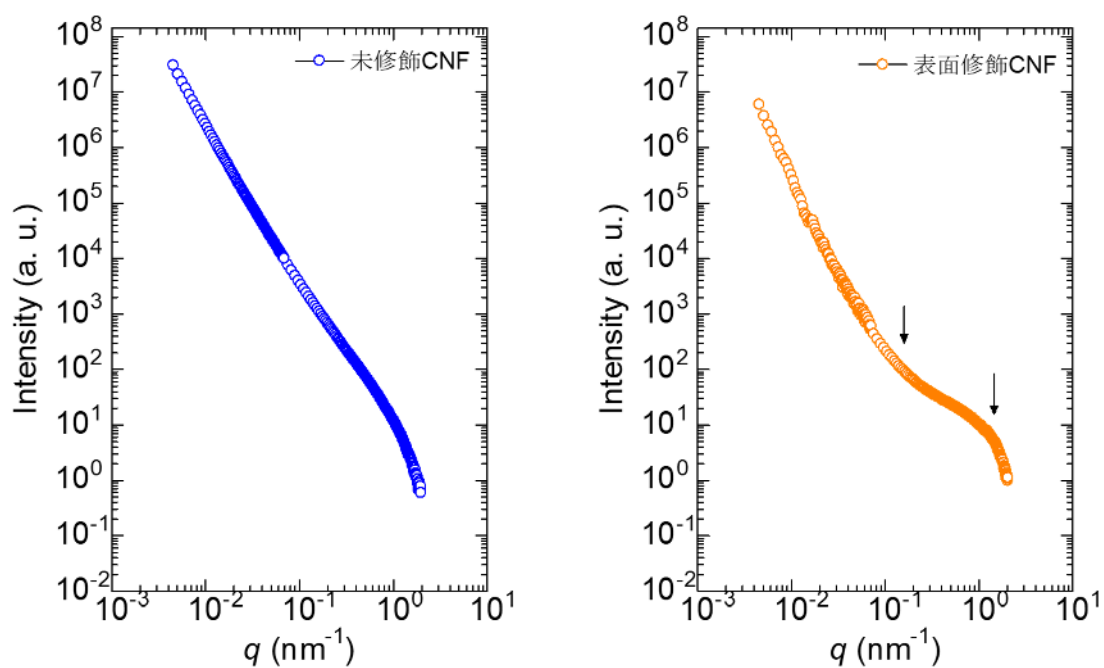


図 3. 未修飾（左）、及び表面修飾（右）CNF の USAXS/SAXS プロファイル

続いて、凝集体の定量的な解析のため、各 CNF の階層的な凝集構造を仮定し、Beaucage らが提唱するモデル式を用いてモデルフィッティング解析を行った[5, 6]。用いた理論式を以下に示す。

$$I(q) = G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_1 \left[\text{Erf}\left(\frac{q R_{g2}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3d_2} q^{-d_2} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \\ + G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_2 \left[\text{Erf}\left(\frac{q R_{g1}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3d_1} q^{-d_1} \\ \text{Erf}(x) = \int_0^x -\exp(-t^2) dt$$

ここで、 G_1 、 G_2 、 B_1 、 B_2 は比例定数、 d_2 は凝集体の質量フラクタル次元、 d_1 は表面フラクタル次元に関する値であり、 $6-d_1$ の値から表面フラクタル次元が求められる。 R_{g1} は CNF の一次凝集体、 R_{g2} は二次凝集体 (CNF の一次凝集体がさらに凝集して形成される凝集塊) の慣性半径を表す。

図 4 に未修飾、表面修飾 CNF のモデルフィッティングの結果を示す。フィッティングパラメータである R_{g1} と R_{g2} の値から CNF 凝集体、凝集塊のおおよそのサイズを推定した。なお、解析範囲は $0.005 < q < 2$ とした。その結果、未修飾 CNF では凝集体の慣性半径が 18 nm、凝集塊の慣性半径が $1 \mu\text{m}$ 以上という値が得られた。なお、凝集塊の慣性半径については測定範囲の都合上不確かさが残るため、 $1 \mu\text{m}$ 以上としている。一方で、表面修飾 CNF では凝集体、凝集塊の慣性半径がそれぞれ 3.3 nm、650 nm という値が得られ、未修飾 CNF と比較すると各階層における凝集体、凝集塊の慣性半径の値が小さくなった。これは表面修飾によって水素結合による CNF の凝集が抑制され、ポリウレタンゴム中での CNF の分散性が向上していることを示唆している。

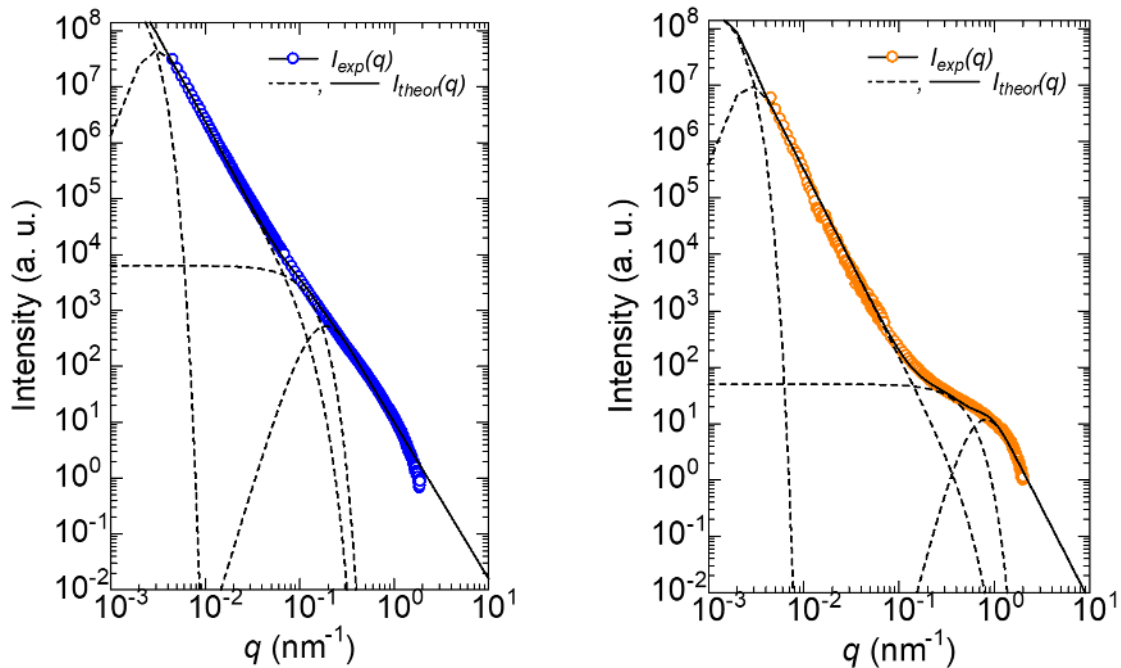


図 4. Unified Guinier/ power law approach による散乱プロファイルの解析結果
(未修飾 (左)、及び表面修飾 (右) CNF)

図 5 にはポリウレタンゴム単体と未修飾及び表面修飾 CNF をそれぞれ添加したポリウレタンゴムの引裂試験の結果を示す。ポリウレタンゴム単体、及び未修飾 CNF を添加したポリウレタンゴムと比較して、表面修飾 CNF を添加したものは引裂強度が向上した。これは表面修飾によってポ

リウレタンゴム中における CNF の凝集が抑制され、分散性が向上したことで、亀裂先端部にかかる応力集中を緩和させたためだと考えられる。これらの結果から、ゴム材料中における CNF の凝集抑制の一手段として、表面修飾が一定の効果がある可能性が示唆された。なお、未修飾品では破断時の挙動に違いが見られるが、これが試験時のばらつきによるものか、CNF の添加効果による本質的なものかは現段階でわかっていない。また、各測定において得られたデータは各試験結果の平均値に対してポリウレタンゴム単体が約 11%、未修飾 CNF 添加品が約 2%、表面修飾 CNF 添加品が約 28%のばらつきがあり、特に表面修飾 CNF 添加品のばらつきが大きい。このことから、今後は引裂試験の試験数を増やして再現性を確認する必要がある。さらに USAXS/SAXS の解析結果の妥当性の確認のため、ポリウレタンゴム中における各 CNF の TEM 観察を実施することを検討している。これらの研究を進めていき、CNF を利用した複合材料開発や材料の高機能化、高付加価値化に役立てていきたいと考えている。

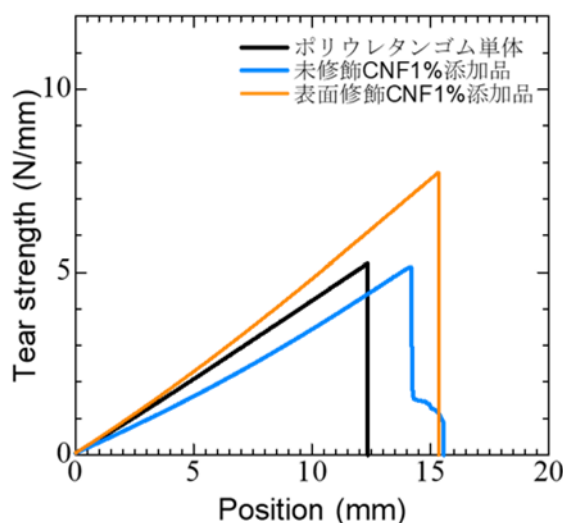


図 5. 各種 CNF を添加したポリウレタンゴムの引裂試験結果

まとめ：

本研究では、ポリウレタンゴム中の CNF の凝集構造を調べることを目的として、USAX/SAXS 測定と引裂試験を実施した。USAXS/SAXS の解析結果から、表面修飾によってポリウレタンゴム中における CNF の凝集を効果的に抑制していることが示唆された。これにより、未修飾 CNF を添加した場合と比較して、表面修飾 CNF を添加することでポリウレタンゴムの引裂強度が増加する可能性が示唆された。

謝辞：

東北大学大学院理学研究科付属巨大分子解析研究センター吉田慎一郎技術職員、佐藤和美技術職員に NMR 測定及び解析に多大なご協力、ご支援をいただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。(課題番号：S-20-TU-0001) なお、本研究は、JST、A-STEP、JPMJTM20AQ の支援を受けたものです。

参考文献：

- [1] G. Siqueira *et al.*, *Cellulose*, **18**, 57 (2011).
- [2] S. Fukui *et al.*, *Cellulose*, **26**, 463 (2019).
- [3] 遠藤崇正ほか, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C-105-8 (2022).
- [4] 伊藤桂介ほか, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, **12**, 190 (2024).
- [5] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717 (1995).
- [6] 山本勝宏, *日本ゴム協会誌*, **94**, 136 (2021).